



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001261495 A**(43) Date of publication of application: **26.09.01**

(51) Int. Cl. **C30B 29/06**  
**C30B 15/22**  
**H01L 21/208**

(21) Application number: **2000083030**(22) Date of filing: **23.03.00**(71) Applicant: **KOMATSU ELECTRONIC METALS  
CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA KOZO**  
**SAISHOJI TOSHIAKI**  
**SOGO SHINJI**  
**KOTOOKA TOSHIRO**  
**MAEDA SUSUMU**

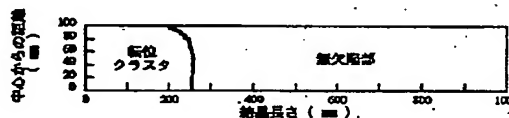
(54) **METHOD FOR PRODUCING DEFECT-FREE  
CRYSTAL**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ascertain concrete conditions required for obtaining a defect-free crystal stably with good reproducibility and to produce a silicon ingot having a wide defect-free area stably with good reproducibility.

**SOLUTION:** When a silicon single crystal is pulled from a silicon melt, a defect-free crystal is produced stably with good reproducibility by controlling the relation between the form of solid-liquid interface being the boundary of the silicon melt and the silicon single crystal and the temperature distribution at the side face or the single crystal being pulled to be optimum.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261495

(P2001-261495A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 J 4 G 0 7 7
15/22		15/22	5 F 0 5 3
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	P

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-83030 (P2000-83030)

(22) 出願日 平成12年3月23日 (2000.3.23)

(71) 出願人 000184713

コマツ電子金属株式会社

神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号

(72) 発明者 中村 浩三

神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

(72) 発明者 最勝寺 俊昭

神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電子金属株式会社内

(74) 代理人 100106002

弁理士 正林 真之

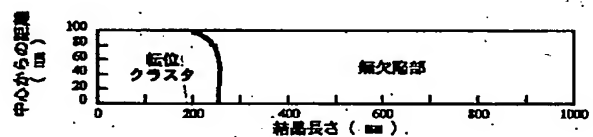
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無欠陥結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無欠陥結晶を安定かつ再現性よく得るために必要な具体的条件を突き止め、広範囲に無欠陥領域を備えるシリコンインゴットを安定かつ再現性よく製造する。

【解決手段】 シリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、シリコン融液とシリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、引き上げ中の単結晶の側面における温度分布と、の関係を適切に調整することによって、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく製造することを可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。

【請求項2】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布と、を調整することによって無欠陥領域を含むシリコンインゴットを製造する方法。

【請求項3】 前記固液界面の形状の調整は、結晶中心の固液界面の高さを調整することによって行い、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布の調整は、結晶外周部の引き上げ方向の温度勾配を調整することによって行うことを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記結晶中心の固液界面の高さを10mm以上とすることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記結晶中心の固液界面の高さの調整は、前記シリコン融液に対して印加される磁場の強度の調整、前記シリコン融液を貯留するルツボの単位時間あたりの回転数の調整、及び前記シリコン単結晶の単位時間あたりの回転数の調整よりなる群から選択される1以上のものによって行うことを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項6】 前記磁場の強度を2500ガウス以上とすることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の高さを10mm以上としてシリコン単結晶の引き上げ速度を上げることにより、無欠陥結晶の生産効率を向上させる方法。

【請求項8】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるることによってシリコンインゴットを製造する装置であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げること特徴とするシリコンインゴット製造装置。但し、この装置は、結果として、以下の(I)から(III)いずれかの単結晶引き上げ条件下で単結晶を引き上げる場合を除く。

(I) 結晶の引き上げ速度を $V$  (mm/min)とし、シリコンの融点から1300℃の間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を $G$  (℃/mm)としたとき、 $V/G$ で表される比が0.20~0.22 mm<sup>2</sup>/℃minとなるように制御すること。

(II) 面内の平均 $G$ が3℃/mm未満であり、 $G_{edge}$ と

$G_{center}$ 間が1.0℃/mm未満であること、 $V$ を $V_{OSF\ close} \pm 0.02$  mm/minに制御すること、平均 $V$

を $V_{OSF\ close} \pm 0.01$  mm/minに制御すること、並びに、水平磁場でその磁場強度が2000G以上の磁場印加をすること（なお、 $G_{edge}$ は、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、 $G_{center}$ は、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。 $V_{OSF\ close}$ は、引き上げ速度を減少させていったときにOSFリングが消滅する引き上げ速度である。）。

10 (III)  $V$  (mm/min)は単結晶の引き上げ速度、 $G$  (℃/mm)はシリコン融点から1350℃までの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値、 $G_{outer}$ は結晶の外側面における $G$ 値、 $G_{center}$ は結晶中心における $G$ 値であるとして、結晶中心位置と結晶外周までの位置との間の $V/G$ 値=0.16~0.18 mm<sup>2</sup>/℃minとし、 $G_{outer}/G_{center} \leq 1.10$ とすること。

【請求項9】 0.40 mm/min以上の速度で引き上げられて製造された無欠陥結晶。

20 【請求項10】 ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が55%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200mm以上のシリコンインゴット。

【請求項11】 連続して製造された5本以上のシリコンインゴット群であって、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群。

30 【請求項12】 酸素濃度が24ppma以下で、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が40%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200mm以上のシリコンインゴット。

【請求項13】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げること特徴とするシリコンインゴット製造方法。

40 【請求項14】 CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を追跡することによって無欠陥結晶製造のための最適条件を導出する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無欠陥結晶（無欠陥のシリコン単結晶）の製造方法および当該製造方法により製造されたシリコン単結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体回路の高集積化・微細化に伴い、より高品質のシリコンウエハを提供することについての要求が益々高まってきている。そしてそれに応じる形で、シリコン単結晶の製造過程において生ずる結晶欠陥の低減の要求も強くなってきている。

【0003】[シリコン結晶に含まれる欠陥とその挙動]ここで、一般に、シリコン結晶に含まれ、デバイスの特性の劣化に関わる結晶欠陥というのは、以下の3種の欠陥であると考えられている。

【1】空孔が凝集して生じたと考えられているボイド(空洞)欠陥。

【2】酸化誘起積層欠陥(OSF: Oxidation Induced Stacking Fault)。

【3】格子間シリコンが凝集して生じたと考えられている転位クラスタ。

【0004】そして、これらの欠陥の発生挙動は、成長条件によって以下のように変化することが知られている。

【i】成長速度が速い場合には、シリコン結晶は空孔過剰となり、ボイド欠陥のみが発生する。

【ii】そして、そこから成長速度を減じると、結晶の外周付近にリング状にOSFが発生し、OSF部の内側にはボイド欠陥が存在する構造となる。

【iii】成長速度を更に減じると、リング状OSFの半径は減少し、リング状OSF部の外側に転位クラスタが生じ、OSF部の内側にはボイド欠陥が存在する構造となる。

【iv】さらに成長速度を減じると、結晶全体に転位クラスタが生じた構造となる。

【0005】上記のような現象が起こるのは、成長速度の減少に伴い、結晶が空孔過剰状態から格子間シリコン過剰状態に変化するためであると考えられており、その変化は結晶の外周側から始まると理解されている。

【0006】[無欠陥結晶(無欠陥のシリコン単結晶)]冒頭にて述べたように、デバイス特性の向上に伴って、シリコン単結晶の製造過程において生ずる結晶欠陥の低減の要求も強くなってきている。そして、これに応えるべくして無欠陥結晶(完全結晶)の製造の可能性が検討され、特開平8-330316号公報(以下、「公知刊行物1」という。)において、無欠陥のシリコン単結晶を製造する方法が提案された。

【0007】ここで、上記公知刊行物1には、リング状OSF部と転位クラスタ発生領域との間に、上記3種の欠陥のいずれも含まない無欠陥領域が存在することを見出したことが記載されている。無欠陥領域は、空孔過剰状態から格子間シリコン過剰状態への遷移領域に対応し、いずれの欠陥も発生する過剰量に達していないニュートラル状態に対応するとして理解されている。

【0008】また、公知刊行物1は、このニュートラル状態を結晶全体において実現する成長方法を提案したこ

とが記載されている。提案された方法は、結晶の引き上げ速度を $V$ (mm/min)とし、シリコンの融点から $1300^{\circ}\text{C}$ の間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を $G(^{\circ}\text{C}/\text{mm})$ としたとき、 $V/G$ で表される比が $0.20 \sim 0.22 \text{ mm}^2/\text{Cmin}$ となるように制御して結晶を引き上げれば、ニュートラル状態を結晶全体において実現可能であるということが提案されている。

【0009】ところで、 $G$ が半径方向に均一であれば、例えば $G = 3.0^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ のとき、引き上げ速度 $V$ は、 $0.63 \pm 0.03 \text{ mm/min}$ にコントロールすればよいことになる。そしてこれは、工業的にも不可能ではない。しかし、これは最大許容幅を意味するに過ぎないので、実際には現実的ではない。と言うのは通常、 $G$ は半径方向に一樣ではなく、 $G$ に変化が生じている場合には、許容幅は著しく小さいものになってしまうからである。例えば、 $G$ の半径方向での変化が10%に達したときには、許容幅はゼロになってしまうのである。これは、 $G$ の僅かな均一性の低下によって実質的には無欠陥結晶(完全結晶)の製造が不可能となることを意味する。

【0010】更に言えば、通常は $G$ は半径方向に一樣ではないため、 $G$ の半径方向での変化が10%に達することは十分に起こり得る。このことから、公知刊行物1によって提案された方法では、引上げ速度やヒータ出力などを同じにして結晶を引上げたとしても、ときには無欠陥結晶が得られ、ときには得られない、というように、無欠陥結晶の製造が極めて不安定なものとならざるを得ないのである。

【0011】また更に、公知刊行物1の提案には、以下の2点の問題点がある。

【1】 $G$ (軸方向の結晶内の温度勾配の平均)の評価が困難であり、予測が難しいこと。

【2】 $G$ が引き上げ中に変化すること。

【0012】即ち、引き上げ中に $G$ を変化させる要因は、結晶の長さの変化による熱バランスの変化、ルツボとヒータの相対位置の変化による熱バランスの変化、融液の量の変化などがあり、その把握・制御は困難である。

【0013】また、成長速度 $V$ は制御可能なパラメータであるのに対し、 $G$ の評価および予測は困難であり、かつ動的に変化する。そのため、この発明の具体的な実施には、多大な試行錯誤が余儀なくされる。つまり、具体的な設定可能なパラメータと結果としての $G$ との間の関係が不明確なため、実現するための具体的手段が明らかではない。また、ニュートラル状態が得られるとされる $V/G$ の値についても、研究機関による相違は2倍にも達し、不確定な値であるとする言える。

【0014】特開平11-199386号公報(以下、「公知刊行物2」という。)には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造すること(公知刊行物1の方法)は工業的には困難であると考え、結晶中心の極小な

領域のみにOSF部を残すことを許容するものの、実質的には無欠陥に近い結晶の製造方法を提案したことが記載されている。公知刊行物2には、そのような状態が得られる製造条件はV/Gで規定されたと考えられたが、その領域に結晶全体を入れるための条件として次のようなことが提案されている。

【0015】[a] 面内の平均Gが3℃/mm未満であり、G edgeとG center間が1.0℃/mm未満であること（なお、G edgeは、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、G centerは、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。V OSF close は、引き上げ速度を減少させていったときにOSF リングが消滅する引き上げ速度である。）。)

[b] Vを $V_{OSFclose} \pm 0.02$  mm/minに制御すること。平均Vを $V_{OSFclose} \pm 0.01$  mm/minに制御すること。並びに、

[c] 磁場印加をして単結晶の引き上げを行うものであって、その磁場が水平磁場であり、かつ、その磁場強度が2000G以上であること。

【0016】ここで、公知刊行物2においてG edge とG center 間を1.0℃/mm未満とすることや、Vを $V_{OSFclose} \pm 0.02$  mm/minに制御すること、および平均Vを $V_{OSFclose} \pm 0.01$  mm/minに制御することは、公知刊行物1記載の提案の範囲内であり、新たな知見は、面内の平均Gを3℃/mm未満として、低温度勾配としたほうが無欠陥結晶を得るのが容易になることと、磁場印加が有効であることを示唆したことである。

【0017】更に、特開平11-199387号公報（以下、「公知刊行物3」という。）では、OSF部も含まない無欠陥結晶の製造方法が提案されている。この公知刊行物3には、ニュートラル領域にも2種類あり、空孔の優位な無欠陥領域と格子間シリコンが優位な無欠陥領域があることに着目し、格子間シリコン優位な無欠陥結晶の製造法を提案されたことが記載されている。

【0018】無欠陥結晶の引き上げ条件は、Gの面内での変化を $(G_{max}-G_{min})/G_{min}$ が20%未満となるようにすることであり、これも、公知刊行物1に記載された提案の範囲内であり、具体的な方法が開示されていない。そして、この公知刊行物3に表示されているGの値は伝熱解析(FEMAG)により求められたものであり、Gは、絶対値はもちろんのこと半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうかすらも明らかではない。

【0019】また、特開平11-79889号公報（以下、「公知刊行物4」という。）には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造する方法が提案されている。その方法は、固液界面の形状を平滑にすることであり、固液界面の高さを平均値に対して±5mm以内となるよう引き上げることが提案されている。そのような場合、Gは均一となりG edgeとG centerとが0.5℃/mm

未満となり得るとした。そのような平滑な固液界面形状を得る方法として、磁場印加が有効であり、特に水平磁場2000 Gauss以上が良いとしている。

【0020】この提案の新たな知見は、固液界面の形状を因子として捉えたことである。しかし、表示されたGの値は、公知刊行物3と同様に伝熱解析(FEMAG)により求められたものであるが、固液界面が平滑であることが直ちにGが均一であることを意味するわけではないので、Gは、その絶対値はもちろんのこと、半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうか不明かではない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたように、従来の提案では、成長速度Vと固液界面近傍の軸方向温度勾配Gとを適切に制御すれば、無欠陥の結晶が得られるとされてきた。しかし、既に説明してきたように、Gは結晶の引き上げ中に刻々と変化する動的なものであることに加え、それを適確に評価したり、予測したりするのは著しく困難である。実際に、ニュートラル状態が得られるとされるV/Gの値についても、研究機関による相違は2倍にも達し、不確定な値であるとすら言えるようなものである。

【0022】このように、成長速度Vは制御可能なパラメータである一方で、Gの評価および予測は困難であって、かつ動的に変化するものであることから、上記従来技術に係る発明の具体的な実施には、多大な試行錯誤が余儀なくされていた。

【0023】そして、設定可能な具体的なパラメータと結果としてのGとの間の関係が不明確なため、上記従来技術に係る公知刊行物にはいずれも、適確なGを実現するための具体的手段は明らかにされていない。

【0024】本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく得るために必要な具体的な条件を突き止め、広範囲に無欠陥領域を備えるシリコンインゴットを安定かつ再現性よく製造することができる方法を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】以上のような目的を達成するために、本発明においては、固液界面の形状と、引き上げ中の単結晶の側面における温度分布と、の関係を適切に調整することによって、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく製造することの特徴とする。

【0026】[本発明の基本思想 - 無欠陥結晶の形成に対する固液界面の形状の影響 -] このような本発明を完成するにあたっては、固液界面の形状が無欠陥結晶の形成に深く関わっていること、及び、この「固液界面の形状」というものが実際には制御可能なパラメータであることが本発明者らによって突き止められたことが大いに貢献している。

【0027】ここで、「固液界面の形状」というのは、シリコン融液が固化してシリコン単結晶を形成する際にその界面となる部分であり、図25に示されるように、固液界面14は、シリコン単結晶11とシリコン融液13との境界として定義することができる。このような固液界面14は、上に凸の場合(図25A)もあれば、下に凸の場合(図25B)もある。また、場合によっては、水平になる場合(図25C)も、波打ち型になるような場合(図25D)もある。

【0028】そして、このような固液界面の形状14というのは、シリコン融液13の対流と深く関係しているということも、本発明者らにより得られた知見であり、このシリコン融液13の対流というものは制御することが可能なものであるため、結果的に固液界面の形状14も制御できることになるのである。

【0029】本発明者らによって新たに得られた知見について、より詳しく言及すれば、次のようになる。即ち、G(軸方向の結晶内の温度勾配の平均)の評価が困難で予測が難しいのは、Gが、固液界面の形状の影響を強く受けるためなのである。そして、固液界面の形状は融液対流に強く支配されるため、融液対流まで正しく予測しなくてはGの分布の予測を正確に行うことはできない。よって、融液対流を考慮しない伝熱シミュレーションによるGの予測精度は、必然的に低いものとなる。

【0030】ここで例えば、 $V/G$ の比を0.20~0.22  $\text{mm}^2/\text{Cmin}$ に調整するという高精度の評価を要する条件の設定を行うにあたっては、対流効果を含まないGの評価結果を用いることはできない。しかし、これを行うにあたっては、現在の工業的なレベルのサイズでの結晶引き上げ装置において融液対流を予測する技術が未だ確立されていないことが大きな障害となっていたのである。本発明では、融液対流の効果を予測する技術を確立することによって、対流効果を含めたGの評価を行い、極めて高精度の $V/G$ 比の制御を可能にしているのである。

【0031】また、Gは引き上げ最中に刻々と変化する動的なものであるが、引き上げ中にGを変化させる要因としては、結晶の長さの変化による熱バランスの変化、ルツボとヒータの相対位置の変化による熱バランスの変化、融液の量の変化などを挙げることができる。これら

が変化することによってGが変動するのは、これらの変化によってシリコン融液の対流が変化し、固液界面の形状が変化するからであるという結論に本発明者らは行き着いている。

【0032】従って本発明では、基本的には、シリコン融液13の対流に関連するパラメータを制御することによって固液界面の形状を調整し、これによって安定かつ適確に無欠陥結晶を得るようにしている。

【0033】そしてこのためには、図26に示されるように、結晶11の結晶中心線11aにおける固液界面1

4の高さh(即ち、結晶中心の固液界面の高さh)として規定される「固液界面の高さ」と、結晶11の側面11bにおける引上げ方向の温度勾配とが互いに相関するようにホットゾーンの制御を行う必要がある(なお、これについては後から詳細に説明する)。

【0034】ところで、一般的なCZ炉のホットゾーンの基本構成は、図27に示されるように、シリコン融液13を貯留して自ら回転するルツボ21と、このルツボ21を加熱するヒーター22と、シリコン融液13から回転させられながら引上げられる単結晶11を取り囲んで当該単結晶11への輻射熱量を調整する熱遮蔽体23と、単結晶11の側面11bの温度調整を行う側面温度調整手段24と、シリコン融液13に磁場を印加するためのソレノイド26と、を含む。

【0035】ここで、熱遮蔽体23は一般的にはカーボン部材で構成され、シリコン融液13等からの輻射熱を遮蔽することによって単結晶11の側面11bの温度調整を行うものであるが、熱遮蔽体23と同様に単結晶11を取り囲んで設置されている側面温度調整手段24は、クーラーやヒーターなどの積極的に吸熱或いは加熱を行う部材で構成される。また、ヒーター22は、図27に示されるように、好適にはサイドヒーター22aとボトムヒーター22bとから構成される。

【0036】そして、本発明の実施をするためのシリコン融液の対流の制御・調整、ひいては固液界面の高さ(図26のh)の制御・調整は、単位時間あたりのルツボの回転数、単位時間あたりの結晶回転数、並びに磁場の印加及び印加された磁場の強度の調整をすることによって行うことができる。

【0037】なお、一般的には、単位時間あたりのルツボの回転数の増加、単位時間あたりの結晶回転数の増加、及び磁場の印加のいずれの場合にも、固液界面の高さは上昇する。そして、本発明に則って無欠陥結晶の製造を行うためには、固液界面の高さの上昇に伴って、単結晶11の側面11bの温度勾配を大きくする必要があるのである。

【0038】[固液界面の形状、融液対流の影響についての従来の認識]ここで、固液界面の形状の制御、シリコン融液の対流の制御、という点に関し、上記従来技術では全く触れられていない。このことについて言及すれば、それは以下になる。

【0039】まず、公知刊行物2及び公知刊行物3においては、G(軸方向の結晶内の温度勾配の平均)の評価をFEMAG(F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer, 33 1849 (1990))によって行っている。その評価手法は、ホットゾーン内の熱輻射と伝導伝熱の環境を評価したのみであり、融液対流の効果は考慮されていない。しかしながら、既に説明したように、Gは実際には融液流状況に強く支配されるものであるため、この手

法で示されるGは、絶対値は勿論のこと、半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうか明らかではない。

【0040】従って、彼らの実験に用いた実際の結晶における実際のG（軸方向の結晶内の温度勾配の平均）の分布と特許の範囲として請求しているGとの関係は、互いにきちんに対応しているとは言い難く、端的に言ってしまうとすれば、両者の関係は全くをもって不明であるということすら言ってしまうのである。

【0041】そしてこの事情は、公知刊行物1や公知刊行物4に係る発明においても同様であり、融液対流や固液界面形状によるGへの影響が全く考慮されていないか、或いは実質的に考慮されていないようなものであるために、精密にGを追跡した場合に、実際のGの分布と特許請求の範囲で指し示されているGとが互いにきちんに対応しているとは言い難い。そして、それゆえに、例えば公知刊行物1に係る発明を実施した場合に、特許請求の範囲で示されているV、V/Gに調整したとしても、無欠陥結晶を安定して得ることができないのである。

【0042】この点、例えば公知刊行物1においても、固液界面形状のGに対する影響が大なることについての配慮が実質的になされていなかったために、そこに示されている無欠陥結晶の製造例は、たまたま遭遇したある固液界面形状における製造例であって、最適な条件を提示しているものではない。また、固液界面形状が固定されない状態での製造であることから、無欠陥結晶製造の成功例についても、そこには偶発的な要素もかなり含まれているということになるのである。

【0043】因みに、特願平10-330713号（自社先願発明）には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造する方法が提案されている。そしてその条件は、V/Gが0.16~0.18mm<sup>2</sup>/°Cminであって、G<sub>edge</sub>/G<sub>center</sub>の比を1.10とすることであるが、この発明を出願した時点では融液対流についてそれほど深く考察されていない。

【0044】【本発明の原理】本発明者らの研究により、結晶の軸方向温度勾配Gを決定する要素は、結晶側面の温度分布と固液界面の形状である、ということが明らかになっている。ここで、固液界面での温度は融点で\*40

$$T(X) \text{ K} = 1685 \text{ K} - 1.78 \text{ X} + a \text{ X} (X - 400)^2 \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、Xは固液界面からの距離（mm）であり、T（X）は固液界面からの距離Xmmにおける結晶側面の絶対温度である。

【0051】この式における固液界面での温度勾配は、 $G_0 = -(dT(X)/dX)_{x=0}$ とすると、 $G_0 = 1.78 + 1.6 \times 10^4 a$ で示される。そこでaの設定により、結晶側面のG<sub>0</sub>の値を1.5から5.0°C/mmまで、0.5°C/mmの間隔で与えた。結晶の長さは、400mmの円筒とし、結晶直径は210mmとした。

\*あるため、この二つの要素が決定されれば、結晶の温度を決定するための境界条件が決定され、結晶内部の定常温度分布は一意的に定まる。そこで本発明では、これら二つの要素を操作パラメータとして結晶欠陥の発現を制御することとしている。

【0045】＜固液界面の形状＞固液界面の形状は、融液対流を変化させるパラメータの制御により任意に制御することが可能である。また、結晶外側面の温度分布も、ホットゾーンの構成により任意に制御することが可能である。

【0046】そこで、本発明者らは、固液界面の形状と結晶外側面の温度分布とを制御することにより、無欠陥結晶が容易に得られる条件の探索を行った。

【0047】まず、固液界面の形状とGとの関係について伝熱解析によって検討した。図1は、OSFリングが消滅するような成長速度近傍における固液界面形状の実測例を示したものである。図1に示されるように、そのような低い成長速度においては、一般に固液界面の位置は隅型となり（図1と共に、図26Bの固液界面14を参照）、融液側に凸となるが、融液対流の状況によっては結晶側に凸とすることもできる。

【0048】次に、図2に示されるように、図1の形状を基にして固液界面形状をパターン化し、結晶中心での固液界面の高さを結晶の外周端の固液界面高さとの差（以下、「固液界面の高さ」という。）を、-20mmから+20mmまで、5mm間隔で変化させた仮想界面形状のセットを設定した（なお、既に説明したように、「固液界面の高さ」については、それを模式的に説明すれば、図26に示されるように、結晶11の結晶中心線11aにおける固液界面14の高さhとして規定される）。

【0049】＜結晶側面の温度分布＞結晶側面の温度分布としては、総合伝熱解析の結果から得られる結晶側面温度分布をパターン化して図3に示すような温度分布を設定した（なお、「結晶側面」というのは、図26に示される結晶11の側面11bのことを言う）。そして、設定した温度分布T(X)は、次式（1）で与えた。

【0050】

【数1】

【0052】図4は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のG（結晶引上げ方向の温度勾配。以下、本発明を説明する際のGは、この意味で使用する）を縦軸とした場合の結晶中心のGの等高線を示したものである。

【0053】＜固液界面の高さと結晶側面および結晶中心のG＞固液界面の高さにより、結晶中心のG（結晶引

上げ方向の温度勾配。以下同じ)が非常に大きく変化することが解る。なお、ここでのGは、結晶側面および結晶中心ともに、融点から1350℃までの温度勾配を意味するものであり、G<sub>0</sub>ではないことに注意する必要がある。

【0054】この計算結果を基に、結晶の外側面の温度勾配Gと結晶中心の温度勾配との比を算出したものを図5に示す。この図5に示されるように、結晶の外側面の温度勾配Gと結晶中心の温度勾配との比が1に近く、かつGが均一である条件は、固液界面の形状によって変化することが解る。そして更に、均一なGを得るためには、固液界面高さが高いほど大きな側面の温度勾配を与える必要があるということも解る。

【0055】ところで、公知刊行物4では、固液界面の形状が平滑であるときにGが均一となるとしているが、この計算結果(図5)を参照すると、それは結晶側面のGが小さい場合のみ成立する条件であるに過ぎないということが判る。また、この計算結果を参照することによって、固液界面の高さhが高い場合には、高温度勾配であっても均一なGが得られるということが解る。これに関し、公知刊行物2では、面内の平均Gが3℃/mm未満と温度勾配が低い方がニュートラル結晶が得やすいとしているが、界面の高さを高く設定しさえすれば、高温度勾配にても均一なGが得られるということが解る。

【0056】<無欠陥結晶が得られる条件>このような関係に着目して、無欠陥結晶が容易に得られる条件の探索を行った。なお、固液界面の高さ(図26のh)は、\*

試料	固液界面高さ	結晶側面の温度勾配	磁場印加
図6の結晶	-5.7 mm	2.1℃/mm	無
図7の結晶	+7.0 mm	2.7℃/mm	水平磁場 2000 ガウス
図8の結晶	+14.7 mm	2.82℃/mm	水平磁場 3000 ガウス

【0061】以上の3つの結晶についての評価結果の例を図6、7、8に示す。図6、7、8は、横軸を成長速度として縦軸を結晶の半径方向の位置としたときの欠陥種の存在領域を示す。

【0062】無欠陥結晶の得られる成長速度範囲は、言うまでもなくOSF領域と無欠陥領域との遷移速度の半径方向における最低速度V<sub>osf,min</sub>と無欠陥領域と転位クラスター領域との遷移速度の半径方向における最大速度V<sub>dis,max</sub>との間である。このように定義されたV<sub>osf,min</sub>とV<sub>dis,max</sub>は、図7及び図8中に破線で示されている。

【0063】ここで、 $\Delta V = V_{osf,min} - V_{dis,max}$ としたとき、 $\Delta V$ が正である場合にのみ、無欠陥結晶が得られることになる。また、このように $\Delta V$ を定義した場合には、引き上げ速度の許容幅が $\Delta V$ であるということにもなり、それが大きくなるほど工業生産に適するということになる。そして更に、V<sub>osf,min</sub>とV<sub>dis,max</sub>の平均値vが大きくなるほど迅速に単結晶を引き上げることができるということになるので、平均値vが大きくな

\*単位時間あたりのルツボの回転数、単位時間あたりの結晶回転数、磁場の印加の有無および磁場強度により調整した。また、結晶側面(図26の11b)の温度勾配は、結晶を取り囲む熱遮蔽体(例えば、図27の熱遮蔽体23)の液面からの高さにより調整した。

【0057】また、固液界面の高さは、結晶の引き上げ後、結晶軸を含む縦方向に結晶を切断して板状のサンプルを取得し、X線トポグラフにより、成長縞を観測することにより評価した。

【0058】結晶側面の温度勾配は、総合伝熱解析により求めた。前節で、総合伝熱解析によるGの評価が、融液対流の効果を正確に評価できないために精度が乏しいと言うことを述べてきた。しかしそれは、固液界面位置が融液対流により変化するためである。結晶側面の端部においては固液界面高さは、原理的に対流による変化を殆ど受けない。従って、結晶内部のGと比べ、その信頼性は高い。

【0059】結晶直径210mm、ルツボ直径22インチである引き上げ条件の設定にて、固液界面高さと結晶側面のGの条件の組み合わせによる欠陥種の分布の変化を調べた。結晶は、徐々に成長速度を低下させて成長させた。そして、結晶の各位置における欠陥種の分布を、Secco エッチングおよび熱処理後のX線トポグラフ、そしてCuデコレーション法により評価した。

【0060】

【表1】

るほど生産性に優れるということになる。

【0064】図9は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の $\Delta V$ の等高線が示している。ここで、 $\Delta V$ が正である場合、即ち図9で言えばこの図9中で斜線で示した範囲でのみ、無欠陥結晶の育成が可能である。また、工業的な制御範囲としては、図中の網掛け部分( $\Delta V > 0.01$  mm/min)の範囲で実施することが好ましい。

【0065】一方、図10には、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合のV<sub>osf,min</sub>とV<sub>dis,max</sub>の平均値vの等高線を示した。図9および10からは、固液界面の位置が高く、結晶側面の温度勾配が高温度勾配(以下、単に高温度勾配条件と言う)であるほど高速で無欠陥結晶が引き上げられるということが解る。

【0066】<従来の知見と本発明者らにより得られた知見の相違>ここで、従来発明に係る知見では、Gは均一でなければ無欠陥結晶は得られないとされてきた。これを考慮して、図5の温度勾配の均一性の図と図9の無

欠陥結晶の得られる範囲とを比較してみた。すると、均一性の良好な条件と無欠陥結晶の得られる範囲とは完全に一致する訳ではないということが解る。つまり、結晶側面の温度勾配が低温度勾配となる条件（以下、単に低温度勾配条件と言う）では、かなりGが不均一であったとしても、無欠陥結晶が得られるのである。これは、従来発明に係る知見とは異なる知見である。

【0067】更に、従来の知見では、無欠陥結晶が形成される特定の  $V/G$  比が存在するとされてきた。それは、ボロンコフの理論 (V.V. Voronkov, J. Crystal Growth, Volume 59, page 625, 1982) により、空孔と格子間シリコンの濃度が等しくなり、ニュートラルな状態となる成長条件は  $V/G$  によって決定されるとされていることから当然のことのように取り扱われている。

【0068】しかしながらその一方で、 $V/G$ の臨界値についての報告値の各研究機関間のバラツキは、異常に大きい。それは、それら全ての報告が、固液界面の形状のGへの影響を見込んでいないためであるとも考えられる。

【0069】そこで、図6, 7, 8に示した例について、固液界面の形状効果を考慮したGを求め、欠陥領域の  $V/G$  による評価を行った。Gの評価方法は、実測の固液界面形状を計算に用い、結晶側面の温度分布は総合伝熱解析により求めた分布を設定して伝熱計算により求めた。

【0070】その結果を図11, 12, 13に示す。図から、無欠陥領域を生じる  $V/G$  は、固液界面の高さによって大きく変化していることが解る。この図11, 12, 13から、固液界面形状によって無欠陥結晶の得られる  $V/G$  値そのものが変化するということが解る。

【0071】ここで、公知刊行物1により報告された  $V/G$  の値は、固液界面が下に下がっている図6の結晶の場合の図11の値に相当した。そして、図6においてウエハ面を貫通するVの幅が非常に狭いことから、ウエハ面の全てが無欠陥であるように制御するのは極めて困難であるということが解る。このことから、公知刊行物1の報告に基づいて無欠陥結晶を製造するのはかなり困難であるとされていたことの裏付けが取れる。

【0072】＜ボロンコフ理論と本発明＞固液界面の形状によって臨界の  $V/G$  が変化するという現象は、ボロンコフの理論によっても予測はできないものの、これによってある程度の裏付けをすることはできる。以下、固液界面の形状と関連して臨界  $V/G$  が変化することに対してのボロンコフ理論による裏付けについて、簡単に説明をする。

【0073】ボロンコフ理論によれば、シリコンの固液界面においては、空孔と格子間シリコンとが熱平衡の点欠陥として同程度の濃度で、やや空孔の方が多く存在すると考える。そして、高温での拡散係数は格子間シリコンの方が大きいとする。空孔と格子間シリコンとは対消滅反応により、互いに濃度を急激に低下させるので、濃

度勾配を生じ、固液界面から拡散による流入が生じる。その時、拡散係数の大きな格子間シリコンの方が多量に注入されるため、拡散時間の多く与えられる低速引き上げ条件では、濃度の相対関係の反転が生じ、格子間シリコンが優勢となる。この一方で、高速引き上げでは、多くの拡散時間が与えられず、対消滅反応のみが起るため、元々優勢な空孔がそのまま優勢に残留することになるというモデルである。

【0074】ボロンコフが、ニュートラルな状態となる成長条件が特定の  $V/G$  により記述されることを導出したのは、1次元の点欠陥の拡散を前提にした場合である。つまり、固液界面が平坦かつ温度分布が半径方向に均一な場合に相当する。しかし実際の結晶は、一次元モデルでは記述できない。ボロンコフの考察に従えば、点欠陥の濃度勾配は温度勾配方向に生じるため、固液界面に垂直方向に強い濃度勾配が発生する。

【0075】つまり、固液界面が平坦でない場合には、格子間シリコンの拡散注入は結晶軸方向ではなく、固液界面に垂直方向に生じるため、固液界面の形状によって結晶の中心側への格子間シリコンの濃縮、または結晶の外方向への放散といった二次元拡散の効果が生じると考えることもできるであろう。従って、「ニュートラル状態の得られる臨界  $V/G$  は、固液界面の形状に依存する」という今回の実験結果は、定性的には、ボロンコフによる格子間シリコンの拡散注入理論によっても裏付けを行うことができる。

【0076】[発明の開示] 以上のようなことを踏まえて規定された本発明は、具体的には以下のようなものである。

【0077】(1) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。

【0078】なお、本発明の本質に照らせば、「CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の高さであって、結晶中心の固液界面の高さを考慮して無欠陥結晶を製造する方法。」及び「CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液の対流を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。」は上記(1)と実質的に同一のものであると見ることが出来る。

【0079】(2) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布と、を調整することによって無欠陥領域を含むシリコンインゴットを製造する方法。

【0080】(3) 前記固液界面の形状の調整は、結

晶中心の固液界面の高さを調整することによって行い、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布の調整は、結晶外周部の引き上げ方向の温度勾配を調整することによって行うことを特徴とする(2)記載の方法。

【0081】(4) 前記結晶中心の固液界面の高さを10mm以上とすることを特徴とする(3)記載の方法。

【0082】(5) 前記結晶中心の固液界面の高さの調整は、前記シリコン融液に対して印加される磁場の強度の調整、前記シリコン融液を貯留するルツボの単位時間あたりの回転数の調整、及び前記シリコン単結晶の単位時間あたりの回転数の調整よりなる群から選択される1以上のものによって行うことを特徴とする(3)記載の方法。

【0083】(6) 前記磁場の強度を2500 Gauss以上とすることを特徴とする(5)記載の方法。

【0084】(7) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の高さを10mm以上としてシリコン単結晶の引き上げ速度を上げることにより、無欠陥結晶の生産効率を向上させる方法。なお、「固液界面の結晶中心部分の高さ」というのは、「結晶中心の固液界面の高さ」と同義である。

【0085】(8) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する装置であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げること特徴とするシリコンインゴット製造装置。

【0086】但し、この装置は、結果として、次の(I)から(III)いずれかの単結晶引き上げ条件下で単結晶を引き上げる場合を除く。

【0087】(I) 結晶の引き上げ速度を $V$  (mm/min)とし、シリコンの融点から1300°Cの間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を $G$  (°C/mm)としたとき、 $V/G$ で表される比が0.20~0.22 mm<sup>2</sup>/°Cminとなるように制御すること。

【0088】(II) 面内の平均 $G$ が3°C/mm未満であり、 $G_{edge}$ と $G_{center}$ 間が1.0°C/mm未満であること、 $V$ を $V_{OSFclose} \pm 0.02$  mm/minに制御すること、平均 $V$ を $V_{OSFclose} \pm 0.01$  mm/minに制御すること、並びに、水平磁場でその磁場強度が2000G以上の磁場印加をすること(なお、 $G_{edge}$ は、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、 $G_{center}$ は、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。、 $V_{OSFclose}$ は、引き上げ速度を減少させていったときにOSFリングが消滅する引き上げ速度である。)。

【0089】(III)  $V$  (mm/min)は単結晶の引き上げ速度、 $G$  (°C/mm)はシリコン融点から1350°Cまでの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値、 $G_{outer}$ は結晶の外側面における $G$ 値、 $G_{center}$ は結晶中心における $G$ 値であるとして、結晶中心位置と結晶外周までの位置との間の $V/G$ 値=0.16~0.18 mm<sup>2</sup>/°C·minとし、 $G_{outer}/G_{center} \leq 1.10$ とすること。

【0090】ここで、図9の斜線で示された領域に関し、実際には固液界面の高さと結晶側面の温度勾配がともに図9の網掛けで示された領域内に入るように制御するのが、より好ましい。また、シリコンインゴット若しくはシリコンウエハの生産効率を考慮した場合には、図10のデータも考慮される。なお、一般的な実施態様によれば、図9のデータも図10のデータも、ともにシリコンインゴット製造装置のメモリの中に格納されており、装置は適宜これを読み出して引き上げ条件の設定を行う。

【0091】(9) 0.40 mm/min以上の速度(更に、0.45 mm/min以上の速度)で引き上げられて製造された無欠陥結晶。無欠陥結晶は、好ましくは低酸素無欠陥結晶であり、後の実施例にて示されるように、引き上げ速度は0.56~0.49 mm/minに設定することもできる。

【0092】(10) ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が55% (シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上(より好ましくは、70%以上)存在する口径200mm以上のシリコンインゴット。このような広範囲の無欠陥領域を備える大口径シリコンインゴットを製造することは、従来技術に係る無欠陥結晶の製造方法では不可能であったために新規であり、これについても本発明の範囲に含まれる。なお、「ウエハ面内の全体が無欠陥な領域」というのは、インゴットから切り出されたウエハの面全体が無欠陥となるような領域を指している。

【0093】(11) 連続して製造された5本以上(より好ましくは、10本以上)のシリコンインゴット群であって、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50% (シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上(より好ましくは、55%以上)存在する口径200mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群。

【0094】従来技術に係る無欠陥結晶の製造方法では、無欠陥領域を安定に製造することは困難であったため、ウエハ面内の全体において無欠陥領域が55%以上存在するような大口径シリコンインゴットを安定して(例えば5本連続して)製造することはできなかったが、本発明によればそれが可能になる。

【0095】(12) 酸素濃度が24ppm以下で、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が40% (シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上存在する口径20

0mm以上のシリコンインゴット。

【0096】なお、上記(8)のシリコンインゴット製造装置に対応するシリコンインゴット製造方法として、以下のようなものを提示することができる。

【0097】(13) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げることの特徴とするシリコンインゴット製造方法。

【0098】また、本発明は、その一面として、無欠陥結晶製造のための最適条件を導き出す一つの極めて有効な方法であると把握することもできる。従って、本発明は、その概念として、以下のようなものもその範囲の中に包含し、既存の電熱解析装置等を使用することによって固液界面の形状を解析し、無欠陥結晶製造のための最適条件を探索するような行為は、全て本発明の範囲に含まれることになる。

【0099】(14) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を追跡することによって無欠陥結晶製造のための最適条件を導出する方法。

【0100】<(9)~(12)と従来技術>ウエハ面内の全体において無欠陥領域が存在するインゴットについては、M.Hourai, H.Nishikawa, T.Tanaka, S.Umeno, E.Asayama, T.Nomachi, G.Kelly, "Semiconductor Silicon" Electrochemical Society Proceedings PV 98-1, 1998, p453 (以下、公知刊行物5)において、6インチ(150mm)の結晶について全長の73%(但し、提示されている写真から判断した値)がそのような無欠陥領域となっているインゴットが開示されている。また、J.G.Park, G.S.Lee, J.M.Park, S.M.Chou, H.K.Chung, "Defect in Silicon III" Electrochemical Society Proceedings PV 99-1, 1999 p324 (以下、公知刊行物6)には、200mmインゴットが、結晶全長1200mmの内、600mm(即ち、全長の50%)が無欠陥であるものができたということが報告されている。

【0101】従って、上記(10)の「ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が55%(シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上(より好ましくは、70%以上)存在する口径200mm以上のシリコンインゴット」というものが新規であることは明らかである。

【0102】また、公知刊行物6の方法によれば、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50%存在する口径200mm以上のシリコンインゴットを作ることには出きるにしても、そのようなものを安定して製造することはできないため、上記(11)の「連続して製造された5本以

上(より好ましくは、10本以上)のシリコンインゴット群であって、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50%(シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上(より好ましくは、55%以上)存在する口径200mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群」というものが新規であることも明らかである。

【0103】また、上記の公知刊行物5及び6においても、酸素濃度が24ppma以下のものは開示されていないため、上記(12)の「酸素濃度が24ppma以下で、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が40%(シリコンインゴット全長に対する長さの比率)以上存在する口径200mm以上のシリコンインゴット」というものが新規であることも明らかである。

【0104】ところで、上記の公知刊行物6においては結晶の引き上げ速度についての記述は存在しないが、公知刊行物5には0.40mm/minで結晶を引き上げることが記載されている。しかしながら、公知刊行物5において0.40mm/minで引き上げられた結晶は6インチ(150mm)のものであって200mmのものではない。また、公知刊行物4には0.55mm/minの結晶引き上げ速度で無欠陥状態が形成されたことについての報告がなされているが、当該速度で引上げた場合には、結晶の一部が無欠陥状態になったというだけで、当該速度で引上げた場合にウエハ面内の全体において無欠陥領域が存在するインゴットが製造されたわけではない。これは、0.53mm/minの結晶引き上げ速度で無欠陥状態が形成されたことを報告しているM.Iida, W.Kusaki, M.Tamatsuka, E.Iino, M.Kimura, S.Muraoka, "Defect in Silicon III" Electrochemical Society Proceedings PV 99-1, 1999 p499 (公知刊行物7)についても同様である。

【0105】従って、上記(9)の「0.40mm/min以上の速度(更には、0.45mm/min以上の速度)で引き上げられて製造された無欠陥結晶」というものが新規であることも明らかである。

【0106】なお、無欠陥結晶(完全結晶)というのは、ボイド(空洞)欠陥、酸化誘起積層欠陥(OSF; Oxidation Induced Stacking Fault)、及び転位クラスターのいずれも存在しない結晶のことを意味する。また、無欠陥領域(完全結晶領域)もしくは無欠陥な領域というのは、結晶の中でも、ボイド(空洞)欠陥、酸化誘起積層欠陥(OSF; Oxidation Induced Stacking Fault)、及び転位クラスターのいずれも存在しない領域のことを意味する。

【0107】また、固液界面形状の調整は、単位時間あたりの結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、磁場強度および磁場の方向の調整、ボトムヒータ出力の調整、或いはこれらの組み合わせによって行うことができる一方で、結晶側面の軸方向温度勾配(G)の調整は、熱遮蔽体とシリコン融液の間の距離の調整、

引き上げられている結晶を囲繞するクーラーやヒーターの設置、ボトムヒータ出力の調整、或いはこれらの組み合わせによって行うことができる。

【0108】

【発明の実施の形態】以上述べてきたように、固液界面高さや結晶側面の温度勾配を適正な状態に制御することにより、無欠陥結晶が得られる。結晶側面の温度勾配については、結晶側面の受ける輻射環境の調整により、調整可能なことは良く知られている。しかし固液界面の高さの調整については、数値的な事前評価は困難である。しかしながら、これをコントロールする因子とその作用の定性的傾向は明確であり、若干の試行錯誤により制御条件を見い出すことができる。

$$L \rho V = K_l G_l - K_s G_s \quad \dots \text{式 (2)}$$

ここで、 $L$  は凝固潜熱、 $\rho$  は密度、 $V$  は成長速度である。また、 $K_l$ 、 $K_s$  は融液および結晶の熱伝導率、 $G_l$ 、 $G_s$  は融液および結晶の温度勾配である。

【0112】固液界面では、エネルギーバランス上、上式は常に満足されなければならない、固液界面位置は上の式を満足させる位置に常に移動すると考えられている。つまり、融液の温度勾配  $G_l$  は、固液界面の位置を強く支配する事が解る。融液内の温度分布は、融液対流の影響を強く受けるため、対流を支配する要因を操作することにより、固液界面の位置をコントロールすることができる。

【0113】結晶回転数の上昇は、結晶回転による融液の巻き上げ流を誘起するため高温の融液が結晶の固液界面付近に近づき、 $G_l$  を増加させるため固液界面位置の上昇を招く。ルツボ回転の増加は、ルツボ内の自然対流を抑制させる効果を持つことが知られており、相対的に結晶回転に誘起される対流の効果を助長するため界面の上昇を招く。磁場の印加は、融液内の対流を抑制するため対流による熱輸送を抑制する。そのため、融液内の温度勾配  $G_l$  が増加し、固液界面の上昇を招く。以上のことは、定性的に良く説明されている。定量的に予測するためには、乱流を含む融液対流のシミュレーションを行う必要があり、困難を伴うが、定性的傾向は明白であるため若干の試行錯誤により制御することが可能である。

【0114】【本発明に係る無欠陥結晶の育成条件を設定するための一般的な手順】本発明に係る無欠陥結晶を育成する条件を設定する一般的な手順を以下に示す。

(Step 1) まず、図 9、10 を参照して、所望の成長速度および成長速度の許容範囲 ( $\Delta V$ ) のねらいを決定する。

(Step 2) 総合伝熱解析により、その設定の結晶側面の  $G$  を得るホットゾーン構成を決定する。

(Step 3) (Step 2) で決定した ホットゾーンに

\* 【0109】以下に、固液界面の高さの制御例を示す。図 14, 15, 16 に、それぞれ単位時間あたりの結晶回転数、単位時間あたりのルツボ回転数、横磁場の印加強度と固液界面の高さとの関係を示した。これらの図に示されるように、単位時間あたりの結晶回転数を上げるほど、単位時間あたりのルツボ回転数を上げるほど、そして横磁場の印加強度を上げるほど、固液界面は上昇することが解る。その理由を以下に説明する。

【0110】固液界面の高さは、Stefan 条件と言われる熱バランス式 (下式 (2)) により決定されと考えられている。

【0111】

【数 2】

て、引き上げ速度を徐々に減少させて結晶を引き上げる。

20 (Step 4) 引き上げた結晶を縦方向に切断し、欠陥種の分布を評価する。そして、ニュートラル領域が発生する引き上げ速度およびその引き上げ速度近傍における固液界面の高さを評価する。

(Step 5) (Step 4) での評価結果を図 9 に参照して、固液界面の高さ及び結晶側面の  $G$  を適正な範囲に調整する手段を講じ、再度 (Step 3) を行う。

30 【0115】固液界面の高さを調整する手段としては、前述したように、単位時間あたりの結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、所定強度の横磁場の印加などを挙げることができる。また、結晶側面の温度勾配の調整については、結晶側面の受ける輻射環境の調整によって行うことができる。そして、このような操作により、容易に無欠陥結晶を得る成長条件を見つけることができる。なお、このような成長条件の探索にあたっては、必要に応じて当業者による設計変更が織り交ぜられることは言うまでもない。

【0116】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示す。

40 【0117】結晶直径 210 mm、ルツボ直径 22 インチである引き上げ条件の設定下において、固液界面高さや結晶側面の  $G$  の条件の組み合わせによる欠陥種の分布の変化を調べた。結晶は、徐々に成長速度を低下させて成長させた。そして、結晶の各位置における欠陥種の分布を、Secco エッチングおよび熱処理後の X 線トポグラフそして Cu デコレーション法により評価した。以下、3 つの成長条件での結果を例として示す。

【0118】

【表 2】

試料	固液界面高さ	結晶側面の温度勾配	磁場印加
図6の結晶	-6.7 mm	2.1 °C/mm	無
図7の結晶	+7.0 mm	2.7 °C/mm	水平磁場 2000 ガウス
図8の結晶	+14.7 mm	2.82 °C/mm	水平磁場 3000 ガウス

【0119】酸素濃度は、24から32ppma (OLD ASTM, F 121-79) である。図6, 7, 8は、横軸を成長速度として縦軸を結晶の半径方向の位置としたときの欠陥種の存在領域を示す欠陥種の領域図である。

【0120】無欠陥結晶の得られる成長速度範囲は、OSF領域と無欠陥領域との遷移速度の半径方向における最低速度  $V_{osf,min}$  と無欠陥領域と転位クラスター領域との遷移速度の半径方向における最大速度  $V_{dis,max}$  との間\*

\*である。 $\Delta V = V_{osf,min} - V_{dis,max}$  としたとき、 $\Delta V$  が正である場合のみ無欠陥結晶が得られる。また、引き上げ速度の許容幅が  $\Delta V$  となり、それが大きくなるほど工業生産に適し、 $V_{osf,min}$  と  $V_{dis,max}$  の平均値  $V$  が大きくなるほど生産性に優れる。

10 【0121】

【表3】

試料	$V_{osf,min}$	$V_{dis,max}$	$V$
図6の結晶	0.320 mm/min	0.317 mm/min	0.003 mm/min
図7の結晶	0.462 mm/min	0.460 mm/min	0.002 mm/min
図8の結晶	0.482 mm/min	0.452 mm/min	0.030 mm/min

【0122】このような実験を重ねた結果を図9, 10に示す。図9は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の $\Delta V$ の等高線を示したものである。図9の斜線で示した範囲でのみ、無欠陥結晶の育成が可能であり、また、工業的な制御範囲としては、図中の斜線の中でもハッチング部( $\Delta V > 0.01$  mm/min) であることが好ましい。

【0123】また、図10には、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の $V_{osf,min}$  と  $V_{dis,max}$  の平均値  $V$  の等高線が示されている。図9および図10から、固液界面の位置が高く、高温度勾配であるほど高速で無欠陥結晶が引き上げられるということが判る。

【0124】図9の斜線部で示される固液界面の高さおよび結晶側面の温度勾配の組み合わせであるときに、図10で示される成長速度にて引き上げることにより、無欠陥結晶を得ることができる。

【0125】固液界面の高さの調整手段としては、図14, 15, 16に例示するように、単位時間あたりの結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、横磁場の印加強度の調整が挙げられる。図に示すように、結晶回転数を上げるほど、ルツボ回転数を上げるほど、そして横磁場の印加強度を上げるほど固液界面は上昇することが解る。

【0126】図9, 10から、固液界面の高さが 10 mm 以上であるとき、無欠陥結晶が速い引き上げ速度で、かつ成長速度の広い許容幅にて製造できる範囲が存在することが解る。また、図16から、そのような固液界面高さは2500ガウス以上の水平磁場の印加により容易に得られるということが解る。

【0127】また、それ以外に、固液界面高さに影響する因子は多く、そのいずれもが制御パラメータとして用いることができる。例えば、ルツボ底部に設置したヒータのパワーを増加させると固液界面高さは上昇する。ま

た、磁界の種類がカスプ磁界であっても、水平磁場（横磁場）と同様、固液界面の高さを制御することができる。また、ルツボ内にルツボより直径の小さい第二のルツボまたは円筒状の石英管を浸漬することによっても、固液界面の高さを調整することができる。つまり、融液の対流に影響する因子は、どのようなものであっても固液界面の高さを調整する手段として用いることができる。

【0128】結晶の側面の温度勾配の調整は、結晶側面の受ける輻射環境の調整により行うことができる。つまり、結晶の側面の温度勾配は、熱遮蔽体23の底面とシリコン融液13の間の距離の調整、側面温度調整手段24としてのヒーターもしくはクーラーの設置などを含むホットゾーン的设计により任意に調整することができる。

【0129】結晶の長さの増加により固液界面の高さ及び結晶側面の温度勾配は徐々に変化する。従って、長さの増加に伴い、成長速度を僅かに修正・調整することが好ましい。

【0130】前述したように、結晶内の温度分布は、「固液界面の形状」と「結晶側面の温度分布」とによって一意的に決定される。そして本発明者らは、「固液界面の形状」というものを、「結晶中心の固液界面の高さ」という概念で定型化した。言い換えれば本発明者らは、「固液界面の形状」というものを、「結晶中心の固液界面の高さ」により代表させて表現したのである。また、本発明者らは、「結晶側面の温度分布」というものを、「結晶側面の温度勾配」という概念で定型化した。言い換えれば本発明者らは、「結晶側面の温度分布」というものを、「結晶側面の温度勾配」により代表させて表現したのである。そして本発明者らは、前述したように、それらをパラメータとして条件設定を行うことにより、無欠陥領域が容易に得られることを示したのである。

【0131】しかし、固液界面の形状および結晶側面の温度分布には、様々なタイプがあり得る。しかし、その場合も、図9、10で示されるような傾向は維持され、若干のズレが生ずるだけである。つまり、以下の手順によって無欠陥結晶の製造条件を容易に見つけだすことができるということには、何ら変わりがないのである。

【0132】(Step 1) まず、図9、10を参照して、所望の成長速度および成長速度の許容範囲( $\Delta V$ )のねらいを決定する。

(Step 2) 総合伝熱解析により、その設定の結晶側面のGを得るホットゾーン構成を決定する。

(Step 3) (Step 2)で決定したホットゾーンにて、引き上げ速度を徐々に減少させて結晶を引き上げる。

(Step 4) 引き上げた結晶を縦方向に切断し、欠陥種の分布を評価する。そして、ニュートラル領域が発生する引き上げ速度およびその引き上げ速度近傍における固液界面の高さを評価する。

(Step 5) (Step 4)での評価結果を図9に参照して、固液界面の高さ及び結晶側面のGを適正な範囲に調整する手段を講じ、再度(Step 3)を行う。

【0133】固液界面の高さを調整する手段としては、前述のように、結晶回転数、ルツボ回転数、横磁場の印加強度の調整などの手段を採用することができる。また、結晶側面の温度勾配については、前述のように、結晶側面の受ける輻射環境の調整により行う。

【0134】図9、10は8インチの結晶について作成されたものであるから、6インチおよび12インチの結晶にはそのまま適用することはできない。しかし、無欠陥結晶を製造する条件を見出す手順として、固液界面高さで結晶側面の温度勾配の調整を用いる手順は、そのまま適用することができるのであるから、本発明によれば容易に無欠陥結晶の製造条件を見出すことができる。

【0135】[無欠陥インゴットの製造]以下に、無欠陥の長尺のインゴットを製造した実施例を示す。

【0136】<無磁場育成結晶の例>結晶直径は210 mm、ルツボ内直径は22インチ、固液界面高さは-5.7 mm、結晶側面の温度勾配は2.1 °C/mmで、磁場印加なし、結晶回転数は12 rpm、ルツボ回転数は12 rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長さに対するパターンは図17に示す通りであり、酸素濃度はおよそ28 ppmaである。

【0137】図18に、引き上げた結晶を結晶軸を含む縦方向に切断した後、780°Cで3時間プラス1000°Cで16時間(酸素雰囲気)の熱処理を施したサンプルのX線トポグラフ写真を示す。

【0138】ここで、無欠陥部の中に見える白い部分と黒い部分は、それぞれ空孔優勢の無欠陥領域と格子間シ

リコン優勢の無欠陥領域に対応し、酸素の析出量が異なるため、コントラストの差がみえるが、ともに無欠陥である。図19に、欠陥種の分布を領域図として示す。この図19から、無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に渡って得られたということが解る。

【0139】この成長条件は、図9において、許容成長速度 $\Delta V$ が正の領域には位置するものの、 $\Delta V$ が極めて小さい領域である。そのため、この条件での結晶の製造には困難が伴う。

10. 【0140】<磁場印加育成結晶の例>結晶直径は210 mm、ルツボ内直径は22インチ、固液界面高さは+13.0 mm、結晶側面の温度勾配は2.82 °C/mm、3000 Gaussの水平磁場印加、結晶回転数は12 rpm、ルツボ回転数は結晶回転と逆方向に1.3 rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長さに対するパターンは図20に示す通りであり、酸素濃度はおよそ26 ppmaである。

20. 【0141】図21に欠陥種の分布を示す。この図21から、無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に渡って得られたということが解る。無欠陥結晶の得られた引き上げ速度は $0.43 \pm 0.01$  mm/minであった。この成長条件は、図9において、許容成長速度 $\Delta V$ が正でかつ大きい領域であることが解る。実際にこの条件での無欠陥結晶の製造は、極めて容易であった。

30. 【0142】<低酸素濃度育成の例>図9、10の結晶における酸素濃度は、現在実用的な酸素濃度の範囲である24~32 ppma (OLD ASTM, F 121-79)である。しかし、本発明者らは、酸素濃度を24 ppma以下としたとき、図9における無欠陥結晶の得られる許容引き上げ速度範囲は拡大し、また、無欠陥結晶の得られる成長速度も増加することを見出した。その場合も、前述の無欠陥結晶を製造する条件を見出す手順を用いることによって、容易に製造条件を見出すことができる。以下にその実施例を示す。

40. 【0143】結晶直径は210 mm、ルツボ内直径は22インチ、固液界面高さは14.0 mm、結晶側面の温度勾配は2.82 °C/mm、水平磁場3000 Gaussの磁場印加、結晶回転数は12 rpm、ルツボ回転数は結晶回転と同方向に1.3 rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長さに対するパターンは図22に示す通りであり、酸素濃度は12~14 ppmaである。

【0144】図23に欠陥種の分布を示す。無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に広がっており、無欠陥領域の得られる引き上げ速度範囲も0.56~0.49 mm/minと高速度であることが解る。

【0145】なお、酸素濃度の低下によって無欠陥領域の発生する速度が上昇することについてはIidaらの報告がある。(M.Iida, W.Kusaki, M.Tamatsuka, E.Iino, M.Kimura, S.Muraoka, "Defect in Silicon III"

50 Electrochemical Society Proceedings PV 99-1, p49

9)。また、桜田ら(特開平11-199386号公報)は、酸素濃度が24ppma以下の場合には、発生するOSFの密度が極めて低くなるため実質的な無欠陥結晶の製造が容易となることを示した。

【0146】例えば、780°Cで3時間プラス1000°Cで16時間(酸素雰囲気)の熱処理における酸素濃度とOSFの密度との関係を図24に示す。この図24から、酸素濃度が24ppma以下では、OSFが発生しないことが解る。そして、OSFが発生しないため、無欠陥の領域が得られる引き上げ速度の範囲は、高酸素では  $V_{osf, min}$  から  $V_{dis, max}$  であったものが、ボイド欠陥が生じる最低引き上げ速度  $V_{oid, min}$  と  $V_{dis, max}$  の間となり、高酸素条件より広くなることが解るが、これらの知見からは、具体的な製造条件を導き出すことはできない。

【0147】従って、これらの知見から今回の結果は導き出すことができず、本発明の方法により初めて、従来の知見では何ら開示されていなかった具体的な製造条件を導き出すことが可能になったとすることができる。そして、本発明の方法によって初めて、広い領域に渡って無欠陥領域を有するインゴットを安定かつ再現性良く製造することを可能にする条件を容易に見出すことが可能となったとすることができる。

【0148】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、シリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、シリコン融液とシリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、引き上げ中の単結晶の側面における温度分布との関係を適切に調整することによって、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく製造することを可能にしている。

【0149】このような本発明によれば、結晶の引き上げ方向及びウエハの面方向のいずれにおいても、広い範囲に渡って無欠陥領域を有するインゴットを安定かつ再現性良く製造することが可能になる。従って、本発明によれば、結晶の引き上げ方向の広い範囲に渡って無欠陥領域を形成することができるため、インゴット一本あたりから取れる無欠陥ウエハの数が多く、無欠陥ウエハの量産に好適である。また、本発明によれば、ウエハの面方向の広い範囲に渡っても無欠陥領域を形成することができるため、例えば直径200mm以上の大口径のウエハを製造するために大口径のインゴットを引き上げたような場合でも、図23から明らかなように、当該大口径のウエハの全面が無欠陥のものを安定して量産することができる。

【0150】例えば、本発明によれば、多少の困難を伴うにしても、磁場を印加しない状態でも直径200mmのウエハ面内の全てが無欠陥の領域が55%以上存在するインゴットを製造することができる(図19)。また、磁場(2500ガウス以上)を印加した場合には、直径200mmの面内の全てが無欠陥の領域が70%以

上も存在するインゴットを容易に製造することができる(図21)。

【0151】更に本発明によれば、低酸素濃度の無欠陥結晶を安定して製造することができる。これは、低酸素濃度の大口徑ウエハを製造する場合も同様である(例えば、図23参照。これによれば、直径200mmの面内の全てが無欠陥の領域が40%以上存在するインゴットが容易に製造されている)。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 OSFリングが消滅するような成長速度近傍における固液界面形状の実測例を示す図である。

【図2】 計算のために設定した界面形状のセットを示す図である。

【図3】 結晶側面の温度分布を示す図である。

【図4】 固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の結晶中心の温度勾配Gの等高線を示す図である。

20 【図5】 固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の結晶の外側面の温度勾配Gと結晶中心の温度勾配との比の等高線(Gedge/Gcenter)を示す図である。

【図6】 引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

【図7】 引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

【図8】 引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

30 【図9】 固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の  $V_{osf, min} * V_{dis, max}$  の等高線を示す図である。斜線部は、 $V_{osf, min} - V_{dis, max} - 0$  の領域であり、無欠陥結晶を製造することができる領域を示す。斜線部の中のハッチング部は、その中でも工業生産に適した領域を示す。

【図10】 固液界面の高さを横軸とし、結晶側面のGを縦軸とした場合の  $V_{osf, min}$  と  $V_{dis, max}$  の平均値の等高線を示す図である。

【図11】 図6の結晶について、V/Gと半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

40 【図12】 図7の結晶について、V/Gと半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

【図13】 図8の結晶について、V/Gと半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

【図14】 固液界面の形状におよぼす結晶回転数の影響を示す図である。

【図15】 固液界面の形状におよぼすルツボ回転数の影響を示す図である。

【図16】 固液界面の形状におよぼす水平磁場の強度の影響を示す図である。

50 【図17】 引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

【図18】 無欠陥結晶のX線トポグラフを示す図である。

【図19】 結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

【図20】 引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

【図21】 結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

【図22】 引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

【図23】 結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

【図24】 酸素濃度と OSF 密度との関係を示す図である。

【図25】 「固液界面の形状」を説明するための図である。

【図26】 「固液界面の高さ」を説明するための図で\*

\*ある。

【図27】 本発明を実施するために必要な手段を例示したCZ炉内の状態を図示したブロック図である。

【符号の説明】

11 シリコン単結晶

11a シリコン単結晶11の結晶中心線

11b シリコン単結晶11の側面

13 シリコン融液

14 固液界面

21 ルツボ

22 ヒーター

22a サイドヒーター

22b ボトムヒーター

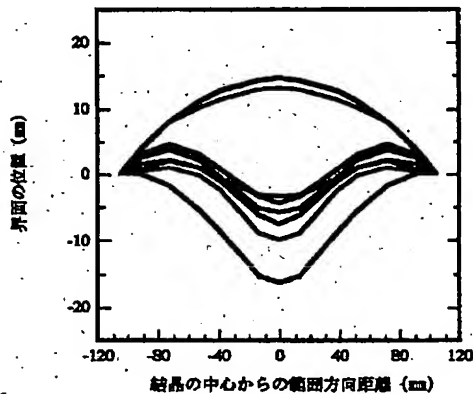
23 熱遮蔽体

24 側面温度調整手段

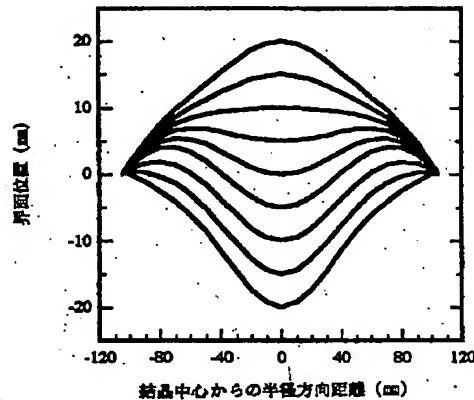
26 ソレノイド

h 固液界面14の高さ

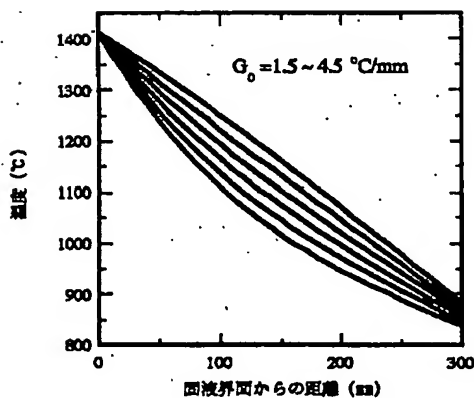
【図1】



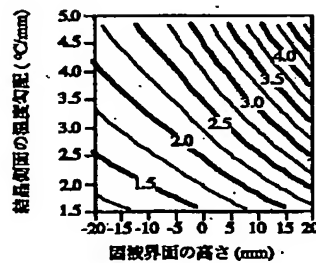
【図2】



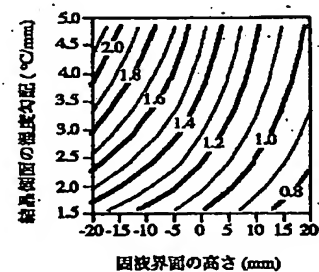
【図3】



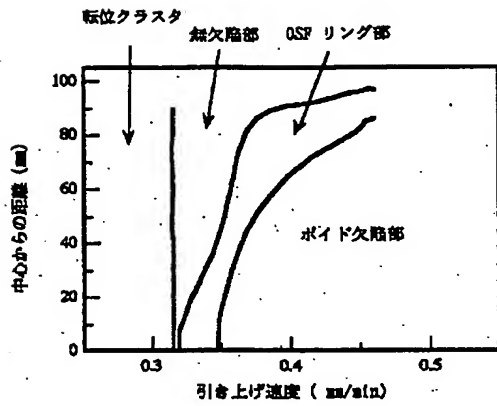
【図4】



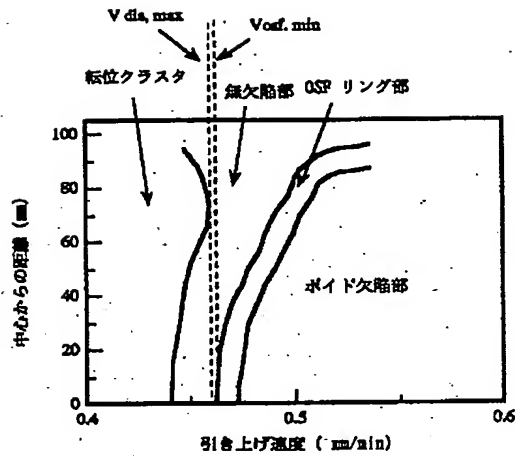
【図5】



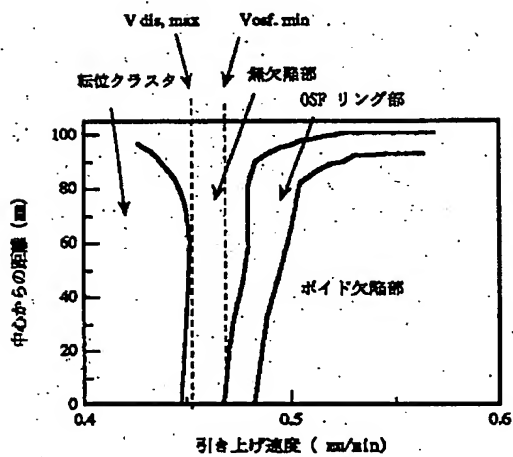
【図6】



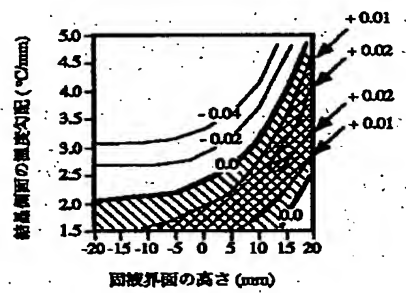
【図7】



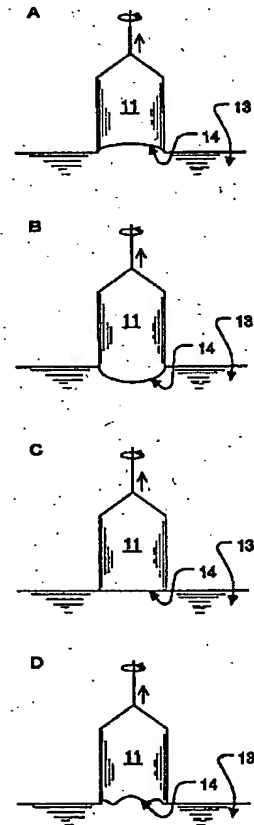
【図8】



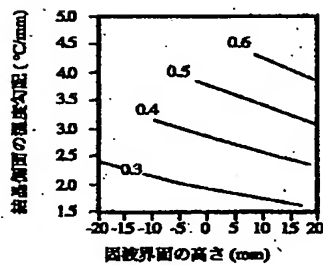
【図9】



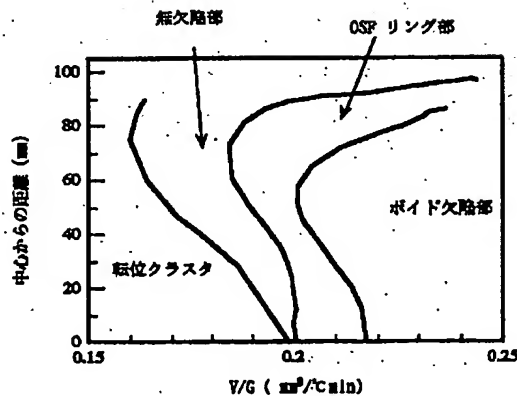
【図25】



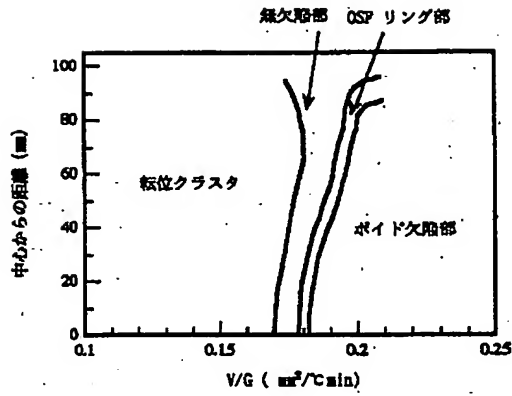
【図10】



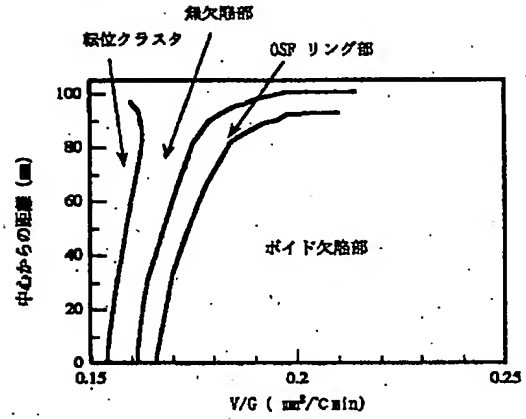
【図11】



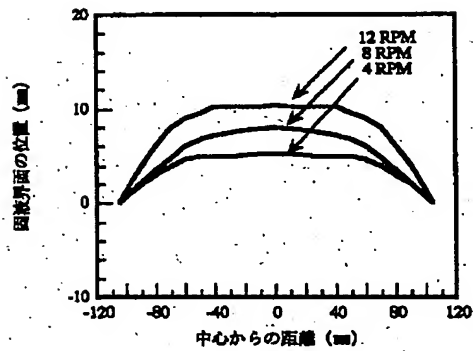
【図12】



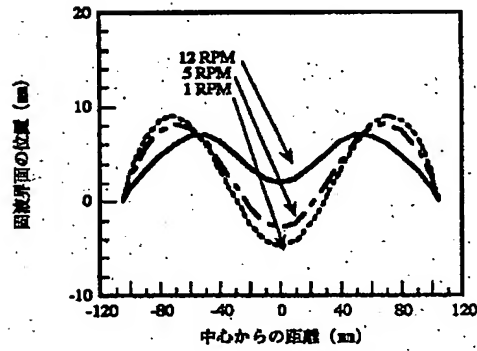
【図13】



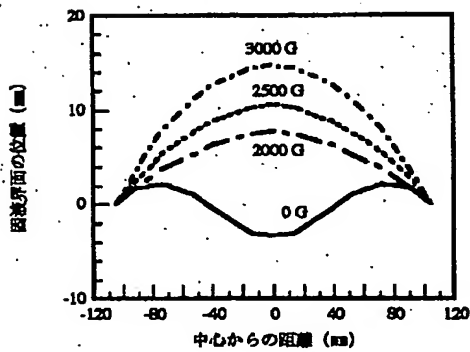
【図14】



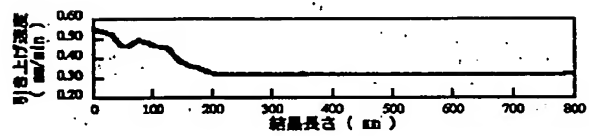
【図15】



【図16】



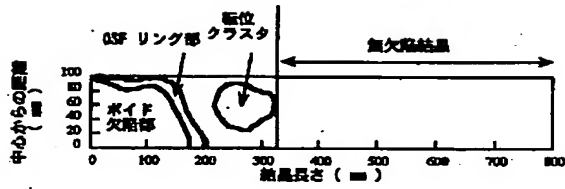
【図17】



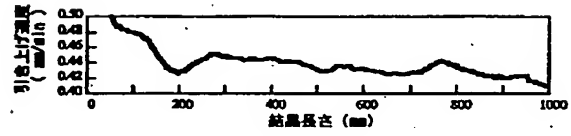
【図18】



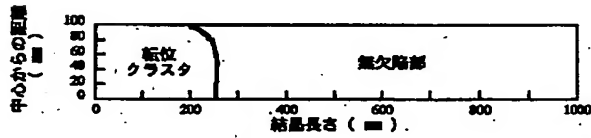
【図19】



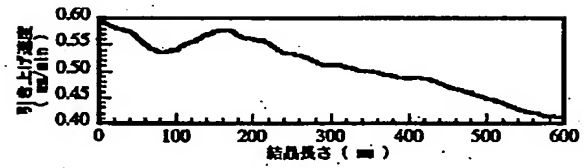
【図20】



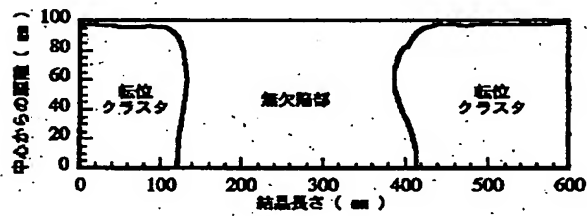
【図21】



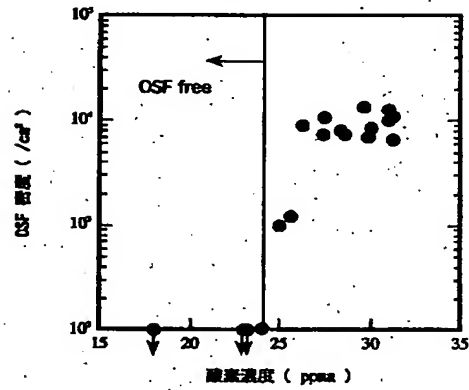
【図22】



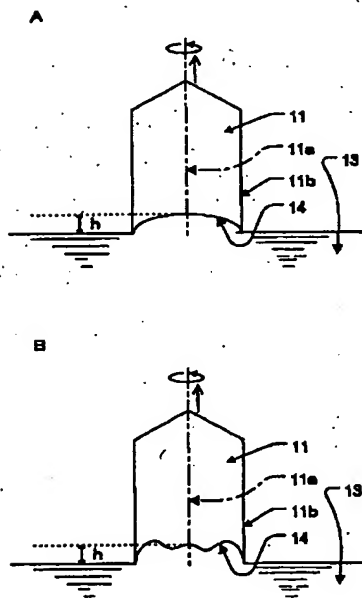
【図23】



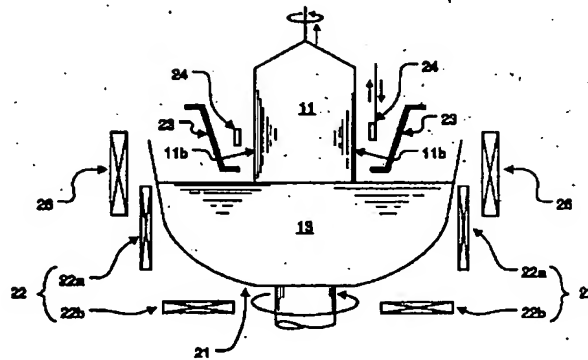
【図24】



【図26】



【図27】



## フロントページの続き

(72)発明者 十河 慎二  
神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電  
子金属株式会社内  
(72)発明者 琴岡 敏郎  
神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電  
子金属株式会社内

(72)発明者 前田 進  
神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電  
子金属株式会社内  
Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 EA02 EH07 EH08  
EH09 EJ02 HA12 PF17 PF53  
5F053 AA14 AA22 BB04 BB08 BB21  
DD01 RR03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**